

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172795

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C25D 11/18

B05D 3/10

B05D 7/14

B05D 7/24

C08G 77/62

(21)Application number : 11-354518

(71)Applicant : ULVAC KYUSHU CORP

(22)Date of filing : 14.12.1999

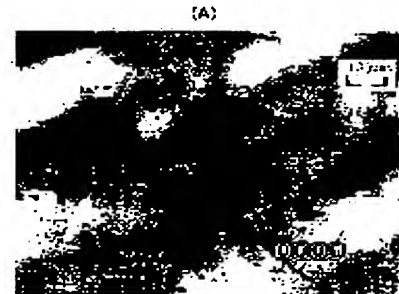
(72)Inventor : FURUKAWA KIYOTO  
UCHIMURA NAOKI

## (54) ALUMINUM COMPOSITE AND METHOD FOR SURFACE-TREATING ALUMINUM COMPOSITE

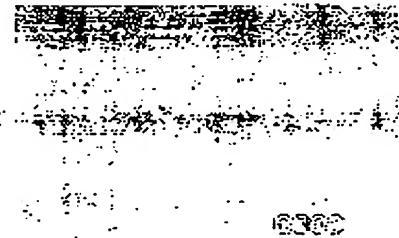
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-treating method for treating the surface of an aluminum composite with an anodic oxide film formed to obtain the composite reduced in discharge gas and particles and improved in insulation and corrosion resistance and the obtained aluminum composite.

SOLUTION: A polysilazane solution is applied on the surface of the aluminum composite with an anodic oxide film formed on a substrate formed from aluminum or an aluminum alloy, dried and baked to surface-treat the composite. Such a surface-treated aluminum composite consists of the substrate, anodic oxide film and silica film.



(A)



(B)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172795

(P2001-172795A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号  | F I           | テーマコード*(参考)       |
|------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 2 5 D 11/18                | 3 0 6 | C 2 5 D 11/18 | 3 0 6 B 4 D 0 7 5 |
| B 0 5 D 3/10                 |       | B 0 5 D 3/10  | B 4 J 0 3 5       |
| 7/14                         | 1 0 1 | 7/14          | 1 0 1 Z           |
| 7/24                         | 3 0 2 | 7/24          | 3 0 2 Y           |
| C 0 8 G 77/62                |       | C 0 8 G 77/62 |                   |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) |       |               |                   |

(21) 出願番号 特願平11-354518

(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999. 12. 14)

(71) 出願人 599175532

アルバック九州株式会社

福岡県福岡市博多区東光2-1-13

(72) 発明者 古川 清人

鹿児島県姶良郡横川町上ノ3313

(72) 発明者 内村 直樹

福岡県福岡市博多区東光2-1-13

(74) 代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外3名)

Fターム(参考) 4D075 BB24Y BB28Z BB67X BB93Z

CA23 CA33 CA44 DB07 DC08

DC11 DC15 DC21 DC38 EA07

EB42

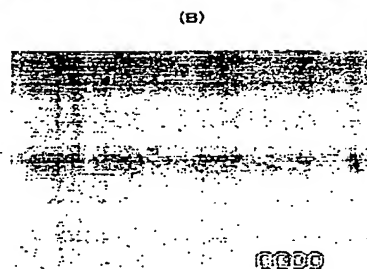
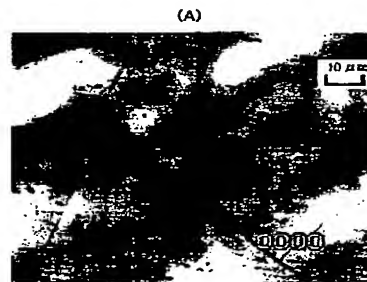
4J035 JA03 LB20

(54) 【発明の名称】 アルミニウム複合品及びアルミニウム複合品の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 陽極酸化皮膜の形成されたアルミニウム複合品の表面を処理して、放出ガスやパーティクルが少なく、かつ耐絶縁性及耐食性が向上した複合品を得るための表面処理方法及び得られたアルミニウム複合品を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体上に陽極酸化皮膜の形成されたアルミニウム複合品の表面にポリシラザン溶液を塗布し、乾燥し、焼成することにより、該複合品の表面処理を行う。このように表面処理されたアルミニウム複合品は、該基体と該陽極酸化皮膜とシリカ皮膜とからなっている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体と、該基体上に形成された陽極酸化皮膜と、該陽極酸化皮膜上に形成されたポリシラザン由来の二酸化ケイ素皮膜とを有することを特徴とするアルミニウム複合品。

【請求項2】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体の表面に陽極酸化皮膜の形成されたアルミニウム複合品の表面処理方法において、該陽極酸化皮膜の表面にポリシラザン溶液を塗布し、乾燥し、次いで焼成することを特徴とするアルミニウム複合品の表面処理方法。

【請求項3】 前記焼成が常圧、150～400℃で行われることを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム複合品の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム複合品及び陽極酸化皮膜を有するアルミニウム複合品の表面処理方法に関する。この表面処理されたアルミニウム複合品は、宇宙産業、航空機産業、一般産業機械部品、光学機械、食品機械、自動車産業、船舶産業、家庭用品等の広い分野において利用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体に陽極酸化皮膜を施し、この多孔性酸化皮膜にフルオロカーボン樹脂を含浸及び被覆して、アルミニウム複合品を製造することが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術の場合、基体上に形成された陽極酸化皮膜に生じるクラック、微細孔をフルオロカーボン樹脂で塞ぐことによって、陽極酸化皮膜を形成しただけのアルミニウム複合品よりも耐摩耗性、耐食性等の改良された複合品を提供しようとするものであるが、この複合品を使用する状況によっては、耐摩耗性、耐食性等が十分であるとはいえない。フルオロカーボン樹脂では、クラック、微細孔を完全に塞ぐことができないので、この従来技術のアルミニウム複合品においては、放出ガスやパーティクルが多く、耐絶縁性や耐食性が十分ではないからである。また、このフルオロカーボン樹脂は、該複合品を利用する技術分野、例えば半導体製造装置、電子部品製造装置、真空中で使用する各種装置、部品等の分野においては不純物となる可能性が高いという問題もある。

【0004】本発明は、このような従来技術の問題点を解消するものであり、陽極酸化皮膜の形成されたアルミニウム複合品の表面を処理して、放出ガスやパーティクルが少なく、かつ耐絶縁性や耐食性が向上した複合品を得るための表面処理方法及びこのように表面処理して得

たアルミニウム複合品を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、陽極酸化皮膜の形成されたアルミニウム複合品の表面特性を改良すべく、鋭意研究を重ねた結果、該複合品の表面特性を向上せしめるための表面処理材を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】本発明のアルミニウム複合品は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体と、該基体上に形成された陽極酸化皮膜と、該陽極酸化皮膜上に形成されたポリシラザン由来のシリカ皮膜とを有するものである。ポリシラザンを焼成して得たシリカ皮膜が陽極酸化皮膜のクラック、微細孔を塞ぐように設けられているので、本発明のアルミニウム複合品は、放出ガスやパーティクルが少なく、かつ耐絶縁性や耐食性が向上した所望の表面特性を有する。

【0007】また、本発明のアルミニウム複合品の表面処理方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体の表面に陽極酸化皮膜の形成されたアルミニウム複合品の表面をポリシラザン溶液で処理するものである。該陽極酸化皮膜の表面にポリシラザン溶液を塗布し、乾燥し、次いで焼成することによって、上記のような所望の表面特性を有するアルミニウム複合品が得られる。乾燥後の焼成による硬化は、常圧、150～400℃で行うことが好ましい。焼成温度が150℃未満であると硬質かつ緻密なシリカ皮膜が形成され難い、また、ポリシラザンと酸素とが反応し難いという問題がある。焼成温度が400℃を超えるとアルミの母材の熱特性が悪くなるという問題がある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0009】アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基体の表面に陽極酸化皮膜（以下、アルマイト皮膜とも称す。）を形成する方法は特に制限されるものではない。硫酸浴法、シュウ酸浴法、有機酸浴法等の公知の陽極酸化方法に従って、例えば5～100μm厚さの陽極酸化皮膜を形成することができる。例えば、「表面技術総覧」（株）広信社、昭和58年6月15日発行）に記載された方法に従って基体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

【0010】本発明において用いるポリシラザンは、（-Si-N-）の単位を2以上有する鎖状、環状、架橋構造等を有する重合体である。本発明の表面処理方法では、実質的に有機基を含まないポリシラザンを用いることが好ましいが、アルコキシ基等の加水分解基がケイ素原子に結合したポリシラザン、アルキル基等の有機基が窒素原子に結合したポリシラザン等を用いることもできる。このようなポリシラザンは焼成により分解し、例えば窒素原子が酸素原子で置換されて、硬質の、緻密な

二酸化ケイ素皮膜（以下、シリカ皮膜とも称す。）を形成する。本発明で加水分解基や有機基を有しているポリシラザンを使用する場合でも、焼成の際の加水分解反応により実質的にこれらの基を含まないシリカ皮膜が形成され得る。本発明におけるポリシラザンとしては、例えば、特開平11-240103号公報及び特開平9-31333号公報やそこで引用されている文献に記載されているポリシラザンを用いることができる。また、ポリシラザン溶液としては、これらの従来技術に記載されているように、ポリシラザンを、ペンタン、シクロヘキサン、キシレン等の脂肪族、脂環族及び芳香族炭化水素溶媒等の公知溶媒であって、後の焼成工程において蒸発し得る溶媒に溶解した溶液として用いることができる。

【0011】本発明においてポリシラザン溶液を塗布する方法は特に制限されるものではなく、ポリシラザンが陽極酸化皮膜の表面に適切な量で付着すると共に、クラック、微細孔を満たすことができるような方法であればいずれでもよい。例えば、ディッピング法、スプレー法、ブレードコート法、スピンコート法、刷毛塗り法等の各種の通常の塗布方法を採用することができる。例えば、スプレー法の場合、所定の濃度に調整したポリシラザン溶液を、吹付け圧力、溶液噴出量、空気使用量、吹付け距離等を適宜調整して、除湿雰囲気中で、焼成後の皮膜厚さが通常0.5～2μmになるように塗布することが好ましい。

【0012】ポリシラザン溶液の塗布前に、陽極酸化処理後の基体を清浄化処理することにより、ポリシラザンの付着性能が向上する。例えば、陽極酸化処理された基体を純水で洗浄して、陽極酸化処理後に残留した物質等を除去し、次いで、90～100℃で行う沸騰水法又は3～4kg/cm<sup>2</sup>Gで行う加圧蒸気法等で封孔処理をし、その後、所望によりラップ加工等の機械加工により陽極酸化皮膜の表面を均一化し、そして常圧乾燥炉中で200～300℃で脱気するか又は真空乾燥炉中で150～200℃で真空脱気した後に、ポリシラザン溶液を塗布すれば、ポリシラザンを効率的に付着することができる。

【0013】また、ポリシラザン溶液塗布後の乾燥は、通常、常圧乾燥炉中で、80～100℃で、10～30分間行うことが好ましく、また、焼成は、常圧、150～400℃で2～4時間行うことが好ましい。

【0014】上記のようにしてポリシラザン溶液により表面処理されたアルミニウム複合品においては、ガス放出やパーティクルが少なく、電気絶縁性（耐ブラズマ性）が向上し、また、陽極酸化皮膜中のクラック、微細孔内がシリカ皮膜で埋められるので、耐食性も向上する。さらに、不純物の存在をできるだけ避けなければならない技術分野、例えば半導体製造装置、電子部品製造装置、真空中で使用される各種装置、部品等の分野で本発明のアルミニウム複合品を利用する場合、シリカ皮膜

は不純物となる可能性がないので、技術分野を問わず利用できる。

【0015】

【実施例】（実施例1）まず、市販のアルミニウム合金（A5052）を前処理した。すなわち、公知の方法に従い、通常の条件下、脱脂処理し、いわゆるアルビカ処理といわれる化学研磨により表面処理した。その後、公知の硫酸浴法により、下記の条件でアルマイト処理（陽極酸化処理）して、表面に硬質アルマイト皮膜を形成せしめた。

【0016】

|       |             |
|-------|-------------|
| 硫酸    | 200～300 g/L |
| 添加剤   | 4 g/L       |
| 硫酸アルミ | 20 g/L      |
| 膜厚    | 50～100 μm   |

このようにして硬質アルマイト皮膜の形成されたアルミニウム合金を常温で30分間純水洗浄した後、純水を用いる沸騰水法で封孔処理した（95℃、60分間）。次いで、硬質アルマイト皮膜表面をラップ加工により均一化した後、真空乾燥炉に入れ、真空脱気処理（10<sup>-2</sup>Torr、150℃）を行った。

【0017】このようにして得られた硬質アルマイト皮膜の形成されたアルミニウム合金に対し、ポリシラザン溶液（東燃（株）製）を、以下の条件下、スプレー法により塗布した。

【0018】

|        |                        |
|--------|------------------------|
| 皮膜厚さ   | 0.5～2.0 μm             |
| 吹き付け圧力 | 3.0 kg/cm <sup>2</sup> |
| 溶液噴出量  | 15 mL/min              |
| 空気使用量  | 35 L/min               |
| 吹付け距離  | 200 mm                 |

その後、常圧乾燥炉中で、常圧、80℃で、30分間乾燥処理し、引き続いて、400℃で、2時間焼成して硬化処理し、硬質アルマイト皮膜上に塗布したポリシラザンをガラス皮膜化（SiO<sub>2</sub>皮膜化）した。図1(A)に基体1上に硬質アルマイト皮膜2（この皮膜にはクラック、微細孔3が生じている）を形成した複合品の断面形状を模式的に示し、また、図1(B)に図1(A)の複合品表面にポリシラザン溶液を塗布し、焼成して得た複合品の断面形状を模式的に示す。図1(A)及び(B)から明らかなようにポリシラザンを焼成して得られたシリカ皮膜4がアルマイト皮膜のクラック、微細孔3内に入り込み、これらを塞いでいることがわかる。

【0019】上記のようにしてポリシラザン溶液を用いて表面処理した硬質アルマイト皮膜の施されたアルミニウム合金複合品について、また、比較のために、ポリシラザン処理していないアルミニウム合金複合品についても、以下のような特性を調べた。

（1）表面観察によるクラックの状態

上記アルミニウム複合品の硬質アルマイト皮膜（ポリシ

ラザン未処理及び処理済)の表面を顕微鏡で観察した。対照複合品であるポリシラザン未処理の硬質アルマイト皮膜表面(以下、対照複合品と称す。)の顕微鏡写真を図2(A)に示し、また、本実施例の複合品であるポリシラザン処理した硬質アルマイト皮膜表面(以下、本発明複合品と称す。)の顕微鏡写真を図2(B)に示す。図2(A)からは、硬質アルマイト皮膜にクラックが発生していることが観察されるが、図2(B)からは、図2(A)に示したクラック発生硬質アルマイト皮膜に対するポリシラザン処理により、硬質アルマイト皮膜表面が完全にガラス化した皮膜(厚さ:約1~2 $\mu$ m)で覆われて、クラック、微細孔内部が埋められていることがわかる。従って、パーティクルがなくなり、また、耐食性も向上する。

### (2) ガス放出特性

上記対照複合品及び本発明複合品について、図3に概略図を示すロードロック式の昇温脱離測定装置1号機を用いてガス放出特性を調べた。

【0020】ロードロック室11をターボ分子ポンプ12で30分間排気後、試料13をマニピュレータ14で測定室に移動し、測定室内で、10分間排気したあと、測定を開始した。ロードロック室11のターボ分子ポンプ12で排気を開始したときを測定の0分にした。ガス放出速度をオリフィス15の上流及び下流側に設置したB-A真空計16、17及びオリフィスの上流側に設置した四重極質量分析計(MSQ-400)18で測定した。この結果に基づき、単位面積当たりのガス放出速度 $q$ (Pa $\cdot$ m $\cdot$ S<sup>-1</sup>)を次式(1)により算出した。

【0021】

$$q = C(P_1 - P_2)/A \quad (1)$$

式(1)中、 $P_1$ はB-A真空計16で測定したオリフィス上流側圧力(Pa)を表し、 $P_2$ はB-A真空計17で測定したオリフィス下流側圧力(Pa)を表し、 $C$ はオリフィスのコンダクタンス(9.6 $\times 10^{-3}$ m<sup>3</sup>/s:N<sub>2</sub>)を表し、 $A$ は幾何学的表面積(m<sup>2</sup>)を表す。

【0022】上記対照複合品及び本発明複合品のガス放出特性について、室温(25~27℃)で大気圧から排気したときのガス放出速度(Pa $\cdot$ m $\cdot$ S<sup>-1</sup>)と経過時間(min)との関係を図4に示す。図4から明らかなように、ポリシラザン処理によってガス放出特性が向上しており、ポリシラザン処理しない場合と比べて、10<sup>-3</sup>Pa $\cdot$ m $\cdot$ S<sup>-1</sup>のオーダーから10<sup>-5</sup>Pa $\cdot$ m $\cdot$ S<sup>-1</sup>のオーダーまで2桁以上減少し、ガス放出特性が改良されている。

### (3) 耐薬品性

上記対照複合品及び本発明複合品について、次のようにして耐薬品性を調べた。各試料を水酸化ナトリウム溶液(150g/L、50℃)中に浸漬し、それぞれの試料について、浸漬時間(min)と膜厚変化との間の関係を調べ、耐薬品性を検討した。得られた結果を図5に示

す。図5から明らかなように、硬質アルマイト処理のみの試料は、約3分の浸漬でほとんどの皮膜が溶解したのに対し、硬質アルマイト処理とポリシラザン処理とを行った試料は、20分の浸漬でも皮膜はほとんど溶解せず、膜厚はほとんど減少していなかった。本発明複合品についてのこのような耐薬品性は、石英ガラスの場合と同様であった。

### (4) 耐絶縁性

上記対照複合品及び本発明複合品について、ASTM D-149記載の方法に従って、絶縁破壊電圧を測定した。得られた結果を以下に示す。

【0023】

対照複合品 20KV/mm

本発明複合品 260KV/mm

硬質アルマイト処理とポリシラザン処理とを行った本発明複合品は、硬質アルマイト処理のみの対照複合品の10倍以上の耐絶縁性を有しており、耐プラズマ性を有することがわかる。

【0024】

【発明の効果】本発明の表面処理方法によれば、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム複合品の表面をポリシラザン溶液で処理し、焼成することにより、陽極酸化皮膜に生じるクラックや微細孔内部がシリカ皮膜で埋められ、表面がシリカ皮膜で覆われるので、かくして処理されたアルミニウム複合品では、放出ガスやパーティクルが少なく、また、耐絶縁性や耐食性が向上し得る。また、シリカ皮膜は不純物となる可能性がないので、不純物の存在をできるだけ避けなければならない技術分野で本発明の表面処理されたアルミニウム複合品を利用する場合でも、問題はない。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)対照複合品の断面形状を模式的に示す断面図。

(B)本発明における複合品の断面形状を模式的に示す断面図。

【図2】(A)対照複合品の硬質アルマイト皮膜表面の状態を示す顕微鏡写真。

(B)本発明における複合品の硬質アルマイト皮膜表面の状態を示す顕微鏡写真。

【図3】ガス放出特性を調べるためのロードロック式昇温脱離測定装置1号機の構成を概略的に示す構成図。

【図4】本発明における複合品について、対照複合品と比べて、ガス放出速度(Pa $\cdot$ m $\cdot$ S<sup>-1</sup>)と経過時間(min)との関係を示すグラフ。

【図5】本発明における複合品について、対照複合品と比べて、水酸化ナトリウム溶液中での浸漬時間(min)と膜厚変化との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

1 基体

2 硬質アルマ

イト皮膜

(5)

特開2001-172795

8

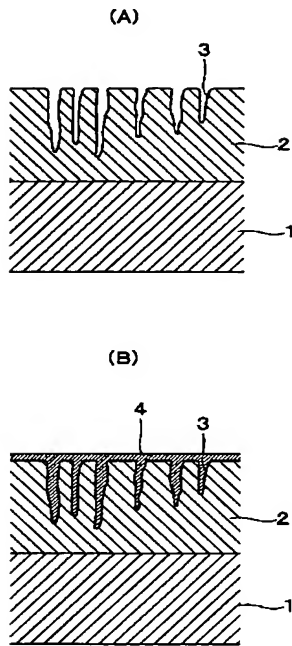
3 クラック、微細孔  
11 ロードロック室  
子ポンプ  
13 試料  
レータ

4 シリカ皮膜  
12 ターボ分  
14 マニピュ  
\*

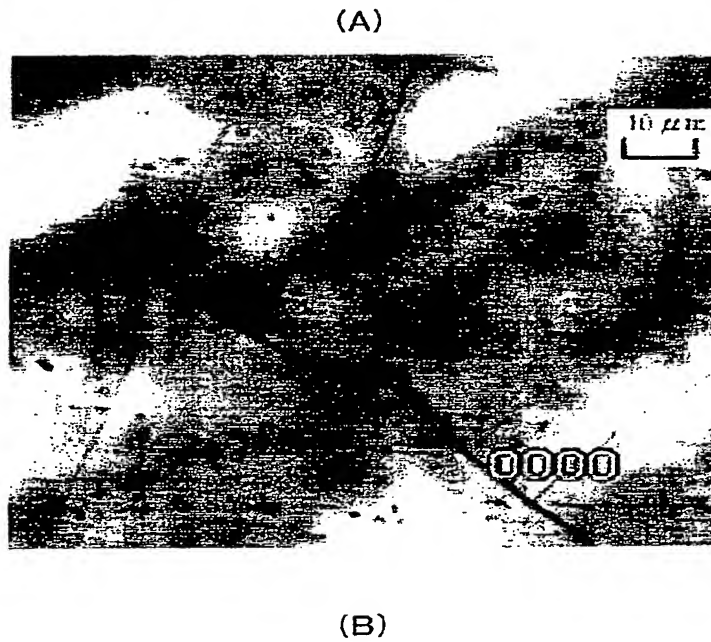
\*15 オリフィス  
空計  
17 B-A真空計  
量分析計

16 B-A真  
18 四重極質

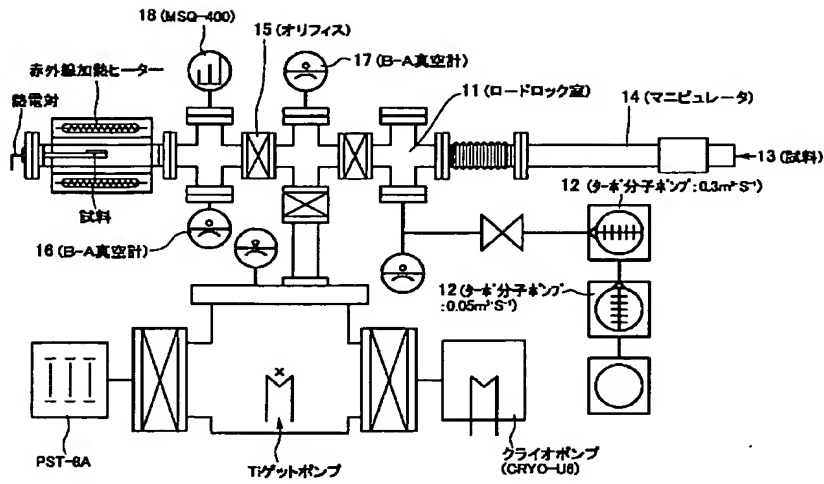
【図1】



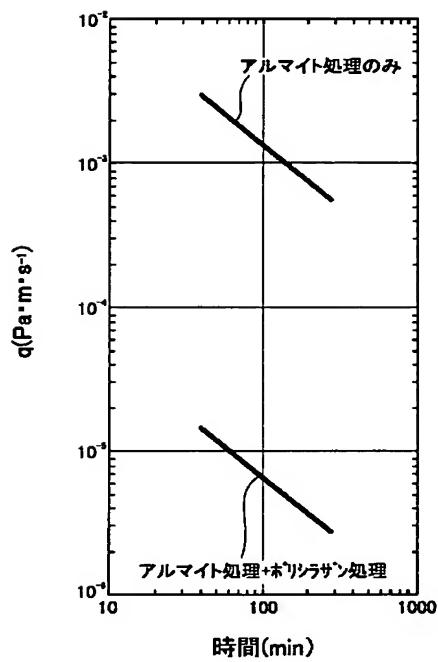
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

